

- остаточного нефтяного сырья // Технологии нефти и газа. – 2009. – № 1. – 3–11 с.
2. Zhen-Min Cheng, Yong Ding, Li-Qun Zhao. Effects of Supercritical Water in vacuum Reside Upgrading // Energy&Fuels. – 2009. – V.23. – P. 3178–3183.
 3. Karpov Y., Krivonosova A., Krivtsov E., Golovko A., Krivtsova N. Heat Treatment Condition Influence on Novokuibyshevsk Vacuum Residue Component Composition // Procedia Chemistry. – 10 (2014). – P. 424 – 429.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-АЛКАНОВ C₆-C₈ НА РАЗЛИЧНЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТАХ

Т.А. Никитина^{1,2}, Л.М. Величина²

Научный руководитель доцент Л.М. Величина²

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия*

²*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

В настоящее время ведущие российские нефтегазовые компании «Газпром» и «Роснефть» имеют лицензии на освоение практически всего арктического шельфа. Работа техники в условиях экстремально низких температур и хрупкой экологической ситуации Арктики требует использования качественных моторных топлив. Основное количество бензинов в настоящее время получают в процессе каталитического риформинга, но в риформатах высока доля ароматических углеводородов, которые при сгорании в двигателях автомобилей образуют канцерогенные вещества. Альтернативным процессом получения бензинов с высокими октановыми характеристиками и низким содержанием ароматических соединений является изомеризация углеводородного сырья. Цеолиты в качестве катализаторов изомеризации позволяют вести процесс конверсии н-алканов в нестандартных условиях: без подачи водородсодержащего газа в реакционную среду, при атмосферном давлении, без применения благородных металлов и суперкислотных добавок.

Целью настоящей работы было определение взаимосвязи между типом используемого высококремнеземного цеолита (ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11) и его активностью в процессе изомеризации алканов C₆-C₈. Высококремнеземные цеолиты семейства пентасил структурного типа ZSM-5, ZSM-8 и ZSM-11 с силикатным модулем 100 были получены гидротермальным синтезом в лабораторных условиях. Активность исследуемых цеолитов изучали на проточной установке с неподвижным слоем катализатора при температурах реакции от 280 до 360°C с шагом 20°C, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

В процессе превращения н-алканов на цеолитах семейства пентасил образуются газообразные и жидкие продукты реакции, содержащие все классы углеводородов: н- и изоалканы, арены и незначительное количество циклоалканов и олефинов. На рисунке показан выход алканов изостроения (а) и селективность их образования (б) при переработке н-гексана и н-октана на различных цеолитах в интервале температур реакции 280-360°C. На ZSM-5 при конверсии н-гексана выход изоалканов проходит через максимум при 340°C и составляет 28,8 мас. %, что значительно выше подобных характеристик при изомеризации н-октана. Изомеризация н-гексана протекает гораздо легче изомеризации н-октана. Повышение температуры процесса приводит к увеличению суммарного выхода углеводородов изостроения от 6,0% при 280°C до 28,8% при 340°C, затем их

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

концентрация снижается до 26,6% при температуре 360 °С. Для ZSM-8 и ZSM-11 влияние температуры хотя и существенное, но все же не такое сильное. Так, уже при температуре 280 °С содержание изоалканов различается и составляет 3,7 мас. % для ZSM-5 и 6,8 и 6,9 мас. % для ZSM-8 и ZSM-11. Концентрация изоалканов проходит через максимум при 320 °С для ZSM-5 (19,0 мас. %), а для ZSM-8 и ZSM-11 наибольшее количество изоструктур образуется при 360 °С (22,2 и 20,8 мас. % соответственно). Следовательно, цеолитные образцы ZSM-8 и ZSM-11 наиболее похожи по характеру образования и распределения изоалканов.

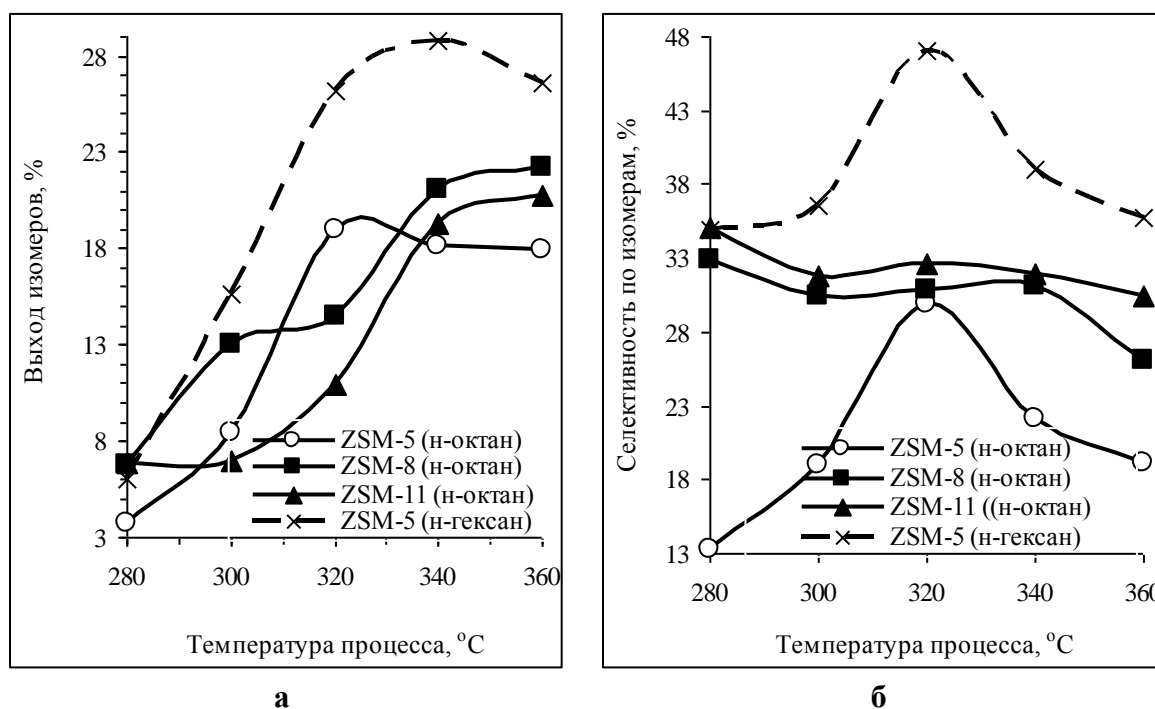


Рис. 1 Влияние типа цеолита и температуры процесса на выход изоалканов (а) и селективность их образования (б)

Существенное значение при проведении реакции изомеризации н-алканов кроме выхода имеет селективность образования изоструктур. При начальной температуре реакции 280 °С минимальную селективность показал ZSM-5 на н-октане, она составила 13,3%, в трех других случаях величина селективности различается незначительно: 32,9% на ZSM-8 (сырье – н-октан), 34,9% на ZSM-5 (сырье – н-гексан) и 35,0% на ZSM-11 (сырье – н-октан). Для цеолитов ZSM-8 и ZSM-11 при переработке н-октана эта температура реакции позволила достичь максимальной селективности образования изоструктур, дальнейшее повышение температуры снижает селективность и минимальными значениями при 360 °С являются 26,1% для образца ZSM-8 и 30,5% для ZSM-11. Для цеолита ZSM-5 селективность образования изоалканов в случае переработки н-гексана значительно выше селективности на н-октане, хотя по температурам процесса наблюдается похожая картина. При 280 °С селективность по изоалканам самая маленькая, с повышением температуры реакции до 320 °С проходит через максимум при 29,9% для н-октана и 47,1% для н-гексана, дальнейшее увеличение температуры реакции до 360 °С снижает эти показатели до 19,1% в случае н-октана и 35,7% в случае н-гексана. Таким образом, цеолитный катализатор ZSM-5 существенно отличается по селективности образования изоструктур от ZSM-8 и ZSM-11, на которых эта

величина существенно выше. На ZSM-5 изомеризация н-гексана протекает гораздо интенсивнее изомеризации н-октана, чему, видимо, способствует проявление стерических ограничений для более крупных молекул. Следовательно, максимальное количество изоалканов в процессе превращения н-гексана и н-октана образуется на цеолите ZSM-5 соответственно при температурах 320 и 340°C, а на образцах ZSM-8 и ZSM-11 наибольшее количество изоструктур при конверсии н-октана образуется при 360°C. По селективности образования изоалканов из н-октана образцы ZSM-8 и ZSM-11 близки, при этом они значительно превосходят цеолит ZSM-5.

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМОХИМИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ В АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А.Н. Очередыко, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов

Научный руководитель старший научный сотрудник С.В. Кудряшов

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Доля природного газа в мировом энергобалансе возрастает с каждым годом, поэтому прилагаются значительные усилия для разработки новых эффективных методов его переработки. В России в текущем десятилетии большое значение приобрела добыча газового конденсата (ГК) на арктических месторождениях. В сложных условиях переработка метан-бутановой фракции на месте добычи нецелесообразна, поэтому её используют для поддержания пластового давления. Однако в такой ситуации весьма полезными методами переработки C_1 - C_4 -фракции ГК в ценные продукты прямо на месторождении могут оказаться плазмохимические, одной из целью которых является получение жидких продуктов. Эти методы реализуются при атмосферном давлении и температуре окружающей среды, предварительная подготовка сырья, использование катализаторов не требуется, а процесс осуществляется в проточном режиме в одну стадию. Плазмохимические методы превращения метана главным образом сфокусированы на двух направлениях: конверсия в синтез-газ (сырье для процесса Фишера-Тропша) и прямая конверсия в жидкие углеводороды, преимущественно в метанол. Большинство работ по получению углеводородов C_{2+} из метана выполнено с применением барьерного (БР) и коронного разрядов. Литературные данные о получении жидких углеводородов из метана в БР практически отсутствуют. Вероятно, это связано с тем, что конверсия газа сопровождается распространённым в плазмохимии образованием депозита на поверхности электродов реактора, в формировании которого в том числе участвуют и жидкие углеводороды, образующиеся в ходе реакции. В настоящей работе приведены результаты экспериментов по конверсии углеводородных газов в жидкие углеводороды под действием плазмы БР в присутствии воды. Использование воды позволяет добиться снижения интенсивности процесса образования депозита на поверхности электродов реактора. Выбор воды обусловлен её большей устойчивостью к деструкции под действием БР по сравнению с жидкими углеводородами, а продукты реакции с её участием легко идентифицировать.

Следует отметить, что смесь образующихся углеводородов C_{5+} , растворенных в воде, проанализирована с применением метода микроэкстракции. Идентификация компонентов микроэкстракта выполнена с применением хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific DFS, оснащенного колонкой Trace TR-50MS. В